



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

“Electrochemical Instruments”

IR-компенсация

AN23 – IR-compensation

Астафьев Е.А.

Черноголовка 2016

www.potentiostat.ru

Содержание

1. Омическое сопротивление в трехэлектродной ячейке	3
2. Программная компенсация омического сопротивления	6
3. Проблемы и особенности аппаратной IR-компенсации ПОС	7
4. Измерение величины омического сопротивления и выбор его величины для компенсации	12
4.1. Измерение омического сопротивления методом импеданса	13
4.2. Измерение омического сопротивления импульсными методами	15
5. Заключение и IR-компенсация в гальваностатическом режиме	18

Уважаемый коллега! Настоящий документ написан для того, чтобы помочь Вам лучше разобраться в том, что такое омическое сопротивление, как его измерять и компенсировать в программном обеспечении потенциостатов “Electrochemical Instruments” ES8.

В документе не только подробно рассказано о том, как пользоваться ПО ES8 для IR-компенсации, но также рассмотрены проблемы, сложности и ограничения, который при этом могут возникнуть.

1. Омическое сопротивление в трехэлектродной ячейке

При наличии заметного омического сопротивления R_{ohm} в трехэлектродной электрохимической ячейке, ее эквивалентная схема в самом простом виде выглядит следующим образом:

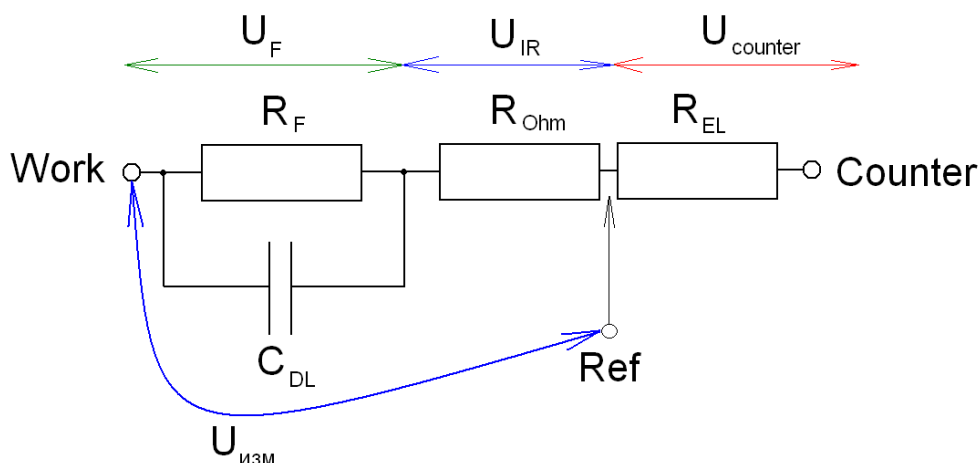


Рис. 1. Эквивалентная схема трехэлектродной электрохимической ячейки с омическим сопротивлением R_{ohm} . $U_{изм}$ – Измеряемая прибором разность потенциалов.

Проблема заключается в том, что без применения специальных мер прибор не может измерить (а значит задать - отработать) одно лишь полезное падение напряжения U_F . В измеряемую разность потенциалов $U_{изм}$ обязательно будет включено падение потенциала на омическом сопротивлении U_{IR} . Наличие омического сопротивления может заметно искажать ЦВА кривые, потенциалы осаждения, нагрузочные потенциалы полуэлементов и создавать множество других проблем. По этой причине его стремятся уменьшить физически или скомпенсировать.

Способы физического уменьшения омического сопротивления (следуют из причин его появления):

1. Повысить проводимость раствора электролита если это допустимо, например, повысив его концентрацию.
2. Подвести как можно ближе и точнее носик капилляра Лuggина мостика электрода сравнения к поляризуемой стороне и поверхности рабочего

электрода (наиболее действенный и правильный метод, в том числе и перед аппаратной IR-компенсацией).

Все остальные способы так или иначе сводятся ко второму пункту, так например, можно попытаться с помощью горелки сделать носик капилляра Луггина тоньше и длиннее, но и более хрупким. Во всех остальных случаях остается только компенсация омического падения потенциала.

Также бывают ситуации, когда омическое сопротивление входит в состав электрода. Например, металлический электрод, покрытый пленкой (масла, краски, полимера), защитные свойства которой исследуются. В этом случае омическое сопротивление может достигать огромных значений и компенсировать его, в общем невозможно, так как работа ведется при очень малых токах (ниже 1 наноампера), а его повышение является исходной задачей разработки тестируемого покрытия.

В другом случае наоборот, речь пойдет о больших токах. Наглядный критерий “большого тока” - при токе 100 мА падение напряжения на стандартном измерительном кабеле “Electrochemical Instruments” вместе со всеми разъемами составляет 10-20 мВ – в некоторых случаях это критичное искажения потенциала. Сюда, например, относятся контактные и электрические сопротивления токоподводов и токосъемников в различных химических источниках тока, полужайках. В таких случаях просто нужно правильно подключать исследуемый объект. Конкретно вход потенциостата Comp. Он не случайно так называется, от английского Compensation – компенсировать. В трехэлектродной ячейке этот провод компенсирует омические сопротивления в цепи рабочего электрода путем измерения компенсирующего потенциала в выбранной пользователем точке материала и конструкции рабочего электрода. Речь идет только о компенсации электронного сопротивления материалов и конструкций рабочего электрода, а не об ионном сопротивлении электролита между поверхностью рабочего электрода и носиком электрода сравнения - R_{Ohm} . Но программная и аппаратная IR – компенсации в равной мере компенсируют оба этих типа омического сопротивления. На схеме рис. 1 конкретно рассматриваемое в этом параграфе электронное омическое сопротивление материалов рабочего электрода, находилось бы слева от сопротивления R_F в виде дополнительного резистора R_{Ohm2} .

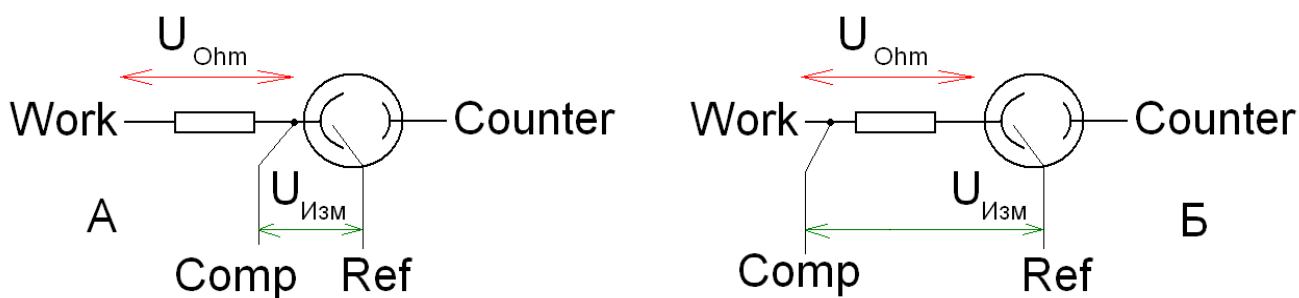


Рис. 2. Правильное (А), и неправильное (Б) подключение компенсационного провода Comp. Здесь U_{ohm} это падение напряжения на сопротивлениях провода и токосъемников и разъемов в цепи рабочего электрода - work. $U_{изм}$ – измеряемый прибором потенциал в случае А – не искажен падением напряжения на проводах и в случае Б – искажен.

Различные типы высокотоковых объектов и способы их подключения подробно рассмотрены в примере использования AN 18.

2. Программная компенсация омического сопротивления

В некритичных случаях и проще всего (а также, если у прибора отсутствует аппаратный узел IR - компенсации) программно вычесть омическое сопротивление на стадии обработки данных. У потенциостатов “Electrochemical Instruments” в программном обеспечении ES8 в режиме обработки эта опция находится в “Ручной обработке”, вкладка “Вычитание R-омического”:

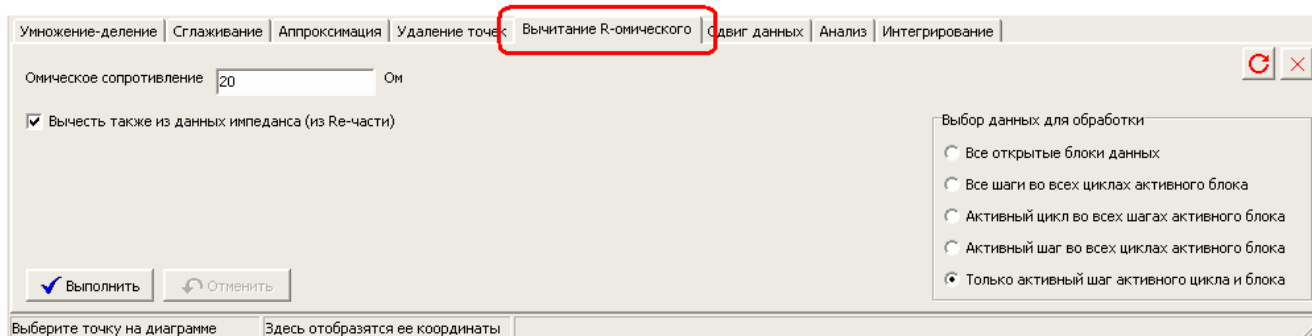


Рис. 3. Программа ES8 - режим ручной обработки, вкладка вычитания омического сопротивления.

Однако, программная посткомпенсация имеет некоторые недостатки. Во-первых, зачастую неизвестна величина омического сопротивления, во вторых, программная компенсация производится путем коррекции значений потенциала в каждой точке данных по уравнению $E_{\text{в точке}} = E_{\text{в точке}} - I_{\text{в точке}} * R_{\text{Ohm}}$. В случае линейной развертки потенциала, в этом случае, прямая линия развертки потенциала будет искажена (можно сказать – промодулирована) током, так как в общем случае во всех точках данных разные токи. Это не хорошо для тех случаев, когда требуется точно промерить пики ЦВА кривых и произвести полную их обработку, так как они будут искажены. Однако такой способ вполне применим для коррекции нагрузочных характеристик полуэлементов, полуячеек, различных химических источников тока (там, где важны только значения токов, а не ход вольтамперных кривых, положения пиков и тп).

По этим причинам некоторые приборы могут компенсировать омическое сопротивление, на стадии измерения.

3. Проблемы и особенности аппаратной IR-компенсации ПОС

IR-компенсация методом положительной обратной связи (ПОС) это современный гибкий способ компенсации омического сопротивления. Фактически это единственный универсальный и настоящий способ элиминирования влияния омического сопротивления. В отличие от метода разрыва цепи, он никак не вмешивается в эксперимент. У него весьма не высокие ограничения по быстродействию, поэтому он может использоваться в быстрых развертках и импульсных режимах.

В методе ПОС из сигнала потенциала вычитается сигнал, пропорциональный току. Коэффициентом пропорциональности при этом является заданное пользователем сопротивление. Фактически при этом выполняется уравнение $E_{\text{мгновенное}} = E_{\text{мгновенное}} - I_{\text{мгновенное}} * R_{\text{Ohm}}$, но только с аналоговыми сигналами. В методе ПОС, независимо от режима работы потенциостат / гальваностат, интервал сопротивлений, который можно компенсировать, зависит от выбранных диапазонов тока и потенциала. Чем тоньше диапазон тока, тем в большую сторону смещается этот интервал (десятикратно между соседними диапазонами).

Как и любой другой метод IR-компенсации, он имеет ряд особенностей и ограничений. Важные (!) замечания об аппаратной IR – компенсации (любой, не только ПОС, для абсолютно любого потенциостата - любого производителя):

1. Компенсировать омическое сопротивление полностью на 100% невозможно.
2. Если бы у электрохимических ячеек не было омического сопротивления, то потенциостатический режим не был бы принципиально возможен даже теоретически! Если бы это было не так (омическое сопротивление было бы равно нулю), то, к примеру, при малейшем изменении потенциала электрода в потенциостатическом режиме требовался бы бесконечный ток для перезаряда емкости двойного слоя, так как в первые доли микросекунд после изменения потенциала (включения ячейки) бросок тока на перезаряд этой емкости сдерживается только омическим сопротивлением и больше ни чем (в обычной жизни так часто и получается – пользователь этого не видит, но первые микросекунды и их доли - ток ограничивается защитой прибора, то есть

фактически он при этом находится в гальваностатическом режиме, который не имеет подобных проблем и теоретически и практически абсолютно обоснован при любых омических сопротивлениях и их компенсациях).

3. По изложенному выше пункту, если сильно все упростить - омическое сопротивление – это лучший друг потенциостата, а не враг. Враг он только для электрохимика. (Избыток омического сопротивления до некоторой степени даже способен улучшить ситуацию с плохим электродом сравнения и снизить шум вольтамперограммы, добавив устойчивости потенциостату).
4. Исходя из предыдущих двух пунктов вытекает первый пункт, то есть омическое сопротивление полностью компенсировать на 100% не только не возможно, но и в принципе не нужно, так как оно снижает устойчивость потенциостата (тем самым увеличивая зашумленность вольтамперных кривых, которая конечно не сразу, но станет заметна с некоторой глубины компенсации).
5. По этим же причинам хуже 100% компенсации омического сопротивления может быть только ситуация перекомпенсации, то есть попытка компенсации омического сопротивления более, чем на 100%.

Рассмотрим пример. Предположим, что омическое сопротивление нашей ячейки составляет 100 Ом. При этом регистрируется красивая гладкая ЦВА вольтамперограмма без шумов и всплесков, развертка потенциала идеально линейна. Далее мы начнем компенсировать омическое сопротивление скажем от 10 ом, постепенно его увеличивая в последовательных экспериментах до 100 Ом. По мере того, как все большая часть этого сопротивления будет скомпенсирована, вольтамперная кривая будет все менее искажена омическим падением потенциала (а возможно не будет меняться ничего – в большинстве случаев омическое сопротивление не мешает работать), но будет возрастать ее зашумленность. При 90-95% компенсации прибор может потерять устойчивость и перестанет отрабатывать потенциал (его развертку). При попытке компенсации 110 Ом, в нашем случае потенциостат наиболее вероятно закончит работу по перегрузке сразу после запуска эксперимента. По этим причинам очень важно оптимально скомпенсировать

омическое сопротивление, выбрав наилучшую его величину. На практике, даже знание точного значения омического сопротивления не всегда помогает.

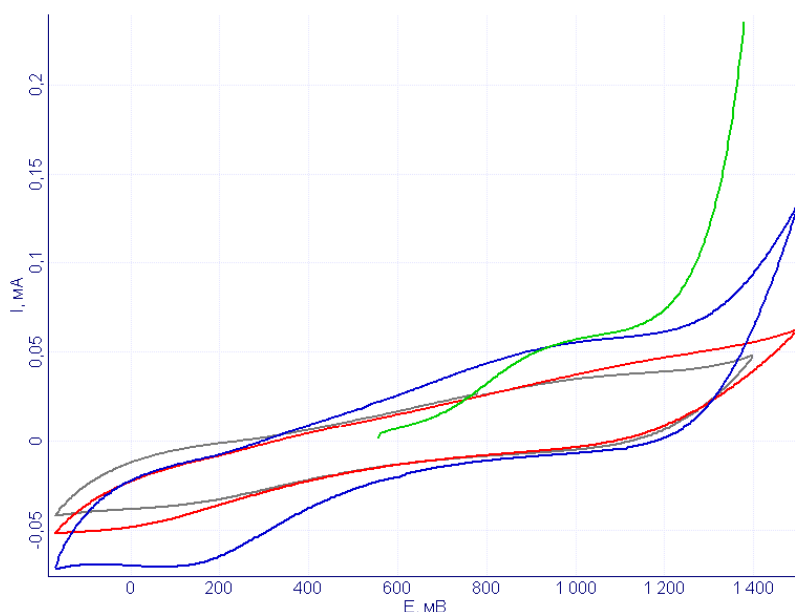


Рис. 4. ЦВА платины в разбавленном растворе серной кислоты, омическое сопротивление 8,6 Ком (см. рис 6). Кривые сняты при разной величине компенсирующего омического сопротивления: серая – 0 КОм, красная – 1 КОм, синяя – 3 КОм, зеленая – 4 КОм. Уже при компенсации в 4 КОм удалось пройти только до 0,24 мА – это был максимум по току диапазона 200 мкА. Для более же грубого диапазона 2000 мкА максимально возможное компенсирующее значение 1400 Ом, поэтому нельзя было на него переключиться используя 4000 Ом, и работа была завершена перегрузкой IR компенсации по току. Запустить работу с компенсацией 4 КОм на диапазоне 2000 мкА тоже невозможно. Пример очень утрированный и приведен здесь для демонстрации ограничений прибора и подготовки пользователя. Также видно, как растут токи при увеличении значения компенсирующего сопротивления, то есть глубины компенсации (точнее сказать - при этом как бы сжимается шкала потенциалов, и там где раньше были малые токи, с компенсацией стали более высокие – сравните синюю и зеленую кривые).

Важное замечание: в зависимости от выбранного диапазона тока, возможно будет скомпенсировать не любое значение омического сопротивления. Оно будет ограничено сверху и чем грубее диапазон тока, тем меньше будет максимально-

возможное значение компенсируемого сопротивления. Также, для каждого диапазона тока будет иметься своя точность компенсации. Потенциостаты “Electrochemical Instruments” с возможностью IR компенсации имеют возможность работы с автоматическими диапазонами тока, хотя не все даже дорогие и хорошо известные импортные потенциостаты могут это. Выбранное пользователем значение омического сопротивления будет ограничивать прибору возможность автоматического подбора диапазона тока, и возможно ему придется работать на некотором более грубом диапазоне, также может возникнуть локальная перекомпенсация омического сопротивления на каком либо из диапазонов, или прибору не хватит запаса устойчивости при переходе на более тонкий диапазон тока. В любом случае омическое сопротивление лучше недокомпенсировать, чем перекомпенсировать. Также, крайне желательно (скорее даже необходимо) аккуратно выбирать исходный диапазон тока даже при автоматическом диапазоне тока. По крайней мере, точно не самый грубый 3 ампера, и не самый тонкий в 20 - 200 наноампер, если заведомо известно, что будут регистрироваться токи на уровне долей миллиампер.

Пример частой ситуации при неправильно выбранном диапазоне тока – исходно задали слишком тонкий диапазон тока и выбрали некоторое значение омического сопротивления. Программа его приняла (это значение меньше максимума для выбранного диапазона тока), запустила работу прибора. В процессе работы оказывается, что этот диапазон тока слишком тонкий, имеется перегрузка по току и необходимо перейти на более грубый диапазон тока. Но на этом грубом диапазоне невозможно скомпенсировать такую величину сопротивления. В этом случае программа (прибор) завершит работу с сообщением о перегрузке по току IR-компенсации.

Другой пример – наоборот выбрали слишком грубый диапазон тока, а величину компенсируемого омического сопротивления выбрали на грани возможного – близко к 100% от фактического в ячейке. Запустили работу (скажем компенсируем 95 Ом, а физическое сопротивление в ячейке 100 Ом, при этом точность компенсации у прибора 1% от максимума для выбранного диапазона тока, то есть 1 Ом на этом диапазоне, то есть фактически будет скомпенсировано 94-96 Ом). Все хорошо, прибор работает, компенсация выполняется, устойчивости хватает. Прибор счел необходимым перейти на более тонкий диапазон тока (включен автоматический

диапазон тока). При этом на более тонком диапазоне тока такое же значение омического сопротивления будет компенсироваться менее точно, так как у соседнего более тонкого диапазона тока максимально возможное значение этого сопротивления в 10 раз выше, соответственно во столько же раз выше и абсолютная погрешность компенсации (в приведенном примере для более тонкого диапазона максимум возможной компенсации составит 1000 Ом. Соответственно абсолютное значение погрешности будет 10 Ом, то есть фактически скомпенсировано будет от 85 до 105 Ом). При этом реальное значение компенсируемого сопротивления может оказаться выше 100% от физического в ячейке (более 100 Ом). Произойдет аварийное завершение работы. Фактическая точность компенсации омического сопротивления у потенциостатов “Electrochemical Instruments” выше 1%, здесь все значения выбраны для наглядности.

4. Измерение величины омического сопротивления и выбор его величины для компенсации

Достаточно неплохой способ выбора нужной величины омического сопротивления, это постепенно его увеличивая, записывать вольтамперограммы, выбрав для себя приемлемый уровень шумов, ограничившись некоторым значением сопротивления. Имея опыт работы с определенной ячейкой и типом электролита, можно достаточно быстро подобрать подходящее значение омического сопротивления для IR-компенсации и пользоваться им для всех экспериментов. В том случае, даже если Вы будете знать величину омического сопротивления с точностью до четвертого знака после запятой (примечание: это невозможно и абсолютно бессмысленно), введя это значение для компенсации, скорее всего, будет зарегистрирована очень шумная вольтамперная кривая (или вообще работа будет сразу же остановлена прибором по перегрузке), и придется подбирать меньшее значение компенсации вручную, последовательными пробами.

Но все же, хотя бы для первого начального приближения полезно и иногда нужно знать значение омического сопротивления. Можно выделить главным образом два способа его измерения – методом импеданса и импульсно.

4.1. Измерение омического сопротивления методом импеданса

Первый наиболее простой, если у прибора есть модуль измерения импеданса – просто измерить это омическое сопротивление. Для этого необходимо запустить измерение импеданса при потенциале разомкнутой цепи (0 мВ в потенциостатическом режиме относительно потенциала разомкнутой цепи) при амплитуде 5-10 мВ, в интервале частот от 5-10 КГц до частоты 100-200 Гц, в режиме точности, с количеством точек 25-30. Омическое сопротивление можно будет определить как значение на действительной оси (горизонтальной) для той точки, которая будет ближе всего к ней по мнимой (вертикальной) оси (имеются ввиду координаты $Im(Re)$). Подробнее об измерении импеданса смотрите инструкцию к ПО ES8, а также пример использования AN 18.



Рис. 5. Определение омического сопротивления по спектру импеданса. Режим обработки ES8, красной стрелкой указана точка, по которой нужно определять величину омического сопротивления. Если кликнуть по ней, то снизу будут выведены ее координаты (значение омического сопротивления обведено). Пример достаточно низкого сопротивления (с проходом годографа через действительную - горизонтальную ось).

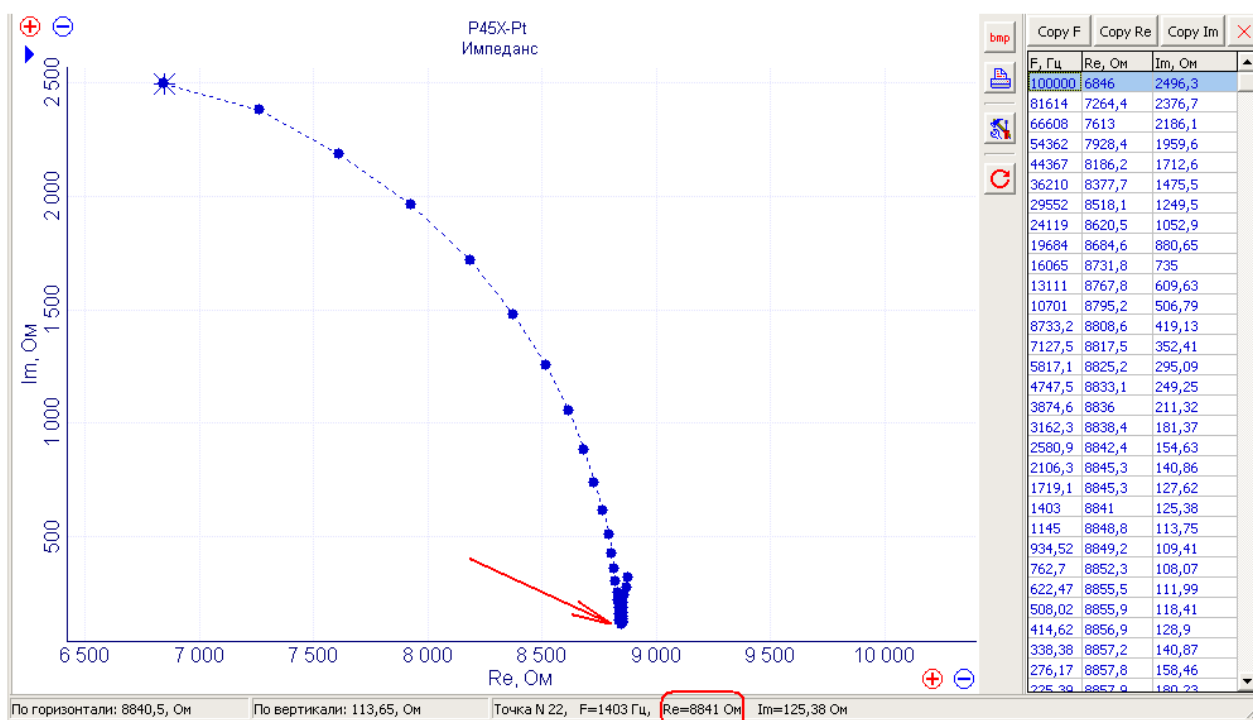


Рис. 6. Определение омического сопротивления по спектру импеданса, высокоомный пример (без прохода годографа через действительную ось).

4.2. Измерение омического сопротивления импульсными методами

Более универсальный способ состоит в использовании импульсного режима. Для этого используют однократный импульс в котором первое значение потенциала составляет 0 мВ, а второе и оно же последнее - плюс или минус 50 мВ. Потенциалы при этом задаются обязательно относительно потенциала разомкнутой цепи. Длительности обрабатываемых потенциалов выбирают минимальными (20 мкс в ПО ES8). При этом необходимо правильно выбрать диапазон тока. Обычно он на 2-4 диапазона грубее того, на котором работают, регистрируя рабочие вольтамперограммы. Обычно выбирают диапазон тока 20-200 мА (пример на рис 9). При необходимости его корректируют, попробовав провести измерение. При необходимости и возможности, ступень 50 мВ можно увеличить до 100 или более милливольт для увеличения точности.

The screenshot displays the 'Parameters and shape of one pulse' dialog box in the ES8 software. It is divided into three main sections: pulse parameters, instrument parameters, and measurement settings.

Параметры и форма одного импульса (Parameters and shape of one pulse):

- ☒ Отн. Е РЦ (Relative to OCP)
- Buttons: Описание (Description), Ед. времени: мкс. (Time unit: μs), Мин. длительность 20 мкс. (Minimum pulse width 20 μs), Задать количество (Set quantity)
- Table of pulse values:

Потенциал, мВ (Potential, mV)	Длительность, мкс. (Duration, μs)
0	20
50	20
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

Параметры прибора (Instrument parameters):

- Radio buttons: Вольтметр (Voltmeter), ☒ Потенциостат (Potentiostat), Гальваностат (Galvanostat)
- Диапазон потенциала: 1 В (Potential range: 1 V)
- Диапазон тока: 20 мА (Current range: 20 mA)
- Минимальный разрешенный: 20 мА (Minimum allowed: 20 mA)
- Импульсная регистрация: 2 мкс. (Pulse registration: 2 μs)
- ☐ IR - компенсация (IR compensation)

Запуск, завершение, количество импульсов (Start, end, number of pulses):

- ☒ Измерить потенциал РЦ до (Measure OCP before)
- Выдержка перед измерением: 0 с. (Delay before measurement: 0 s)
- Время измерения: 1 с. (Measurement time: 1 s)
- ☐ Измерить потенциал РЦ после (Measure OCP after)
- Общее количество обрабатываемых импульсов: 2 (Total number of pulses: 2)
- Сохранять первый импульс из каждых: 1 (Save first pulse every: 1)
- Количество сохраняемых импульсов: 1 (Number of saved pulses: 1)
- Импульсы сохраняются через каждые: 4E-5 с. (Pulses are saved every: 4E-5 s)
- Длительность установления: 0 с. (Stabilization time: 0 s)

Рис. 7. Пример настроек импульсного режима программы ES8 для измерения омического сопротивления импульсным методом.

Далее из зависимостей потенциала и тока от времени выделяют перепад потенциала и величину броска тока. Для потенциостатического импульса перепад потенциала известен заранее, тк его задают, но все же его стоит проверить. Перепад же тока необходимо определить лучше всего экстраполяцией, либо хотя бы по просто максимальному зарегистрированному значению тока (рис. 10).

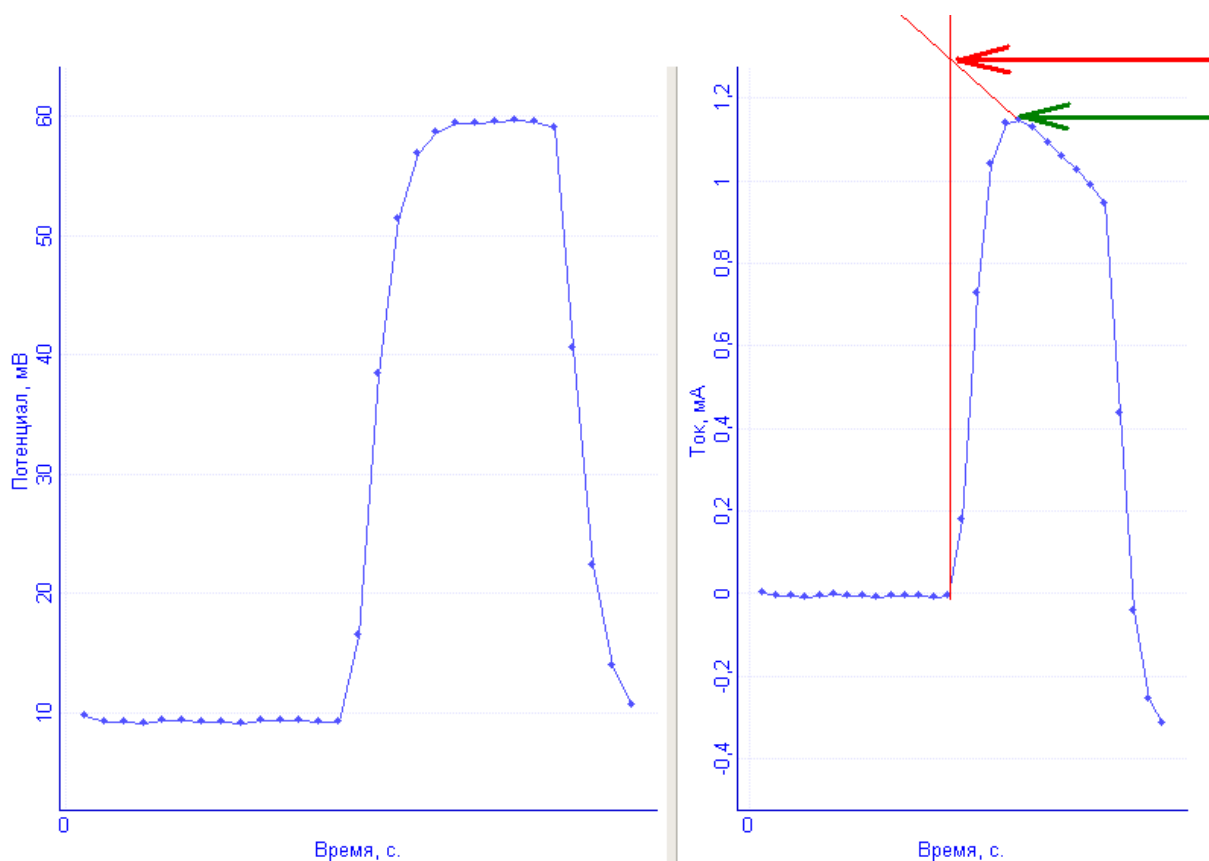


Рис. 8. Диаграммы тока и потенциала после корректного измерения омического сопротивления. Зеленой стрелкой показана величина тока, которую можно взять в качестве оценочной величины перепада тока. Красной стрелкой – значение при экстраполяции.

Далее, разделив перепад потенциала на перепад тока, вычисляют величину омического сопротивления по закону Ома. В нашем случае из рис. 10 для простой оценки по зеленой стрелке: 50 мВ делим на 1,15 мА – получаем примерно 43,5 Ом. Для экстраполированного (просто на глаз) значения красной стрелки: 50 мВ делим

на 1,25 мА – получаем 40 Ом. Истинное значение составляло 39 Ом (для моделирования ситуации использовался резистор 5% точности).

Для использования в IR компенсации этих оценок вполне (более чем) достаточно. Вполне можно попытаться ввести в программе значение омического сопротивления 35 Ом.

5. Заключение и IR-компенсация в гальваностатическом режиме

При работе с IR-компенсацией стоит задуматься – действительно ли она нужна. В самом деле, если Вы работаете с токами в 1 нА и омическое сопротивление составляет 100 Ом, то падение на нем потенциала составит лишь $1 \text{ нА} \cdot 100 \text{ Ом} = 0,1 \text{ мкВ}$, что точно пренебрежимо мало (смело можно пренебречь и 1 мВ, то есть сопротивлением в 100 Ом при токах до 10 мкА).

Стоит заметить, что метод компенсации омического сопротивления по разрыву цепи, это частный случай импульсного метода. При этом далеко не самый лучший и не очевидным образом настраиваемый и контролируемый. Его невозможно применять для быстрых и средних разверток, в импульсных режимах.

Метод динамической IR-компенсации может быть построен с использованием импульсных режимов или режимов измерения импеданса, маскированно встроенных в обычные рабочие режимы. Они, как и метод разрыва цепи позволяют подстраиваться под изменяющееся значение омического сопротивления в ходе выполнения одного эксперимента, что на практике бывает крайне редко. При этом сама компенсация может вестись по методу положительной обратной связи (как правило используется ПОС).

Как уже отмечалось ранее, гальваностатический режим не имеет никаких проблем с IR-компенсацией. Во-первых, при этом используется обратная связь по току, а потенциал только пассивно измеряется (поэтому даже самый плохой электрод сравнения не повлияет на отработку тока). Во-вторых, гальваностат как аналоговый усилитель с обратной связью по току совершенно не боится и устойчив при работе с любыми типами нагрузок – емкостными, с отрицательным сопротивлением (случай перекомпенсации) и другими. Единственное что для него плохо – это если не хватает поляризующего напряжения (как и для потенциостатического режима). Во всем остальном, он на много устойчивее и проще потенциостатического, но к сожалению, не всегда применим.